

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-150484  
(43)Date of publication of application : 08.06.1990

---

(51)Int.CI. C09J163/00  
B62D 65/00  
C08G 59/20

---

(21)Application number : 63-304824 (71)Applicant : SUNSTAR ENG INC  
(22)Date of filing : 30.11.1988 (72)Inventor : OGURI YASUHIRO  
SAKAKIBARA TOSHIMORI

---

## (54) ADHESIVE FOR AUTOMOBILE STRUCTURE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject adhesive capable of imparting a car body with high vibration-damping property even in a cold district by compounding two kinds of modified epoxy resins, a bisphenol A epoxy resin, a latent curing agent, etc., at specific ratios.

**CONSTITUTION:** The objective adhesive having a damping ratio ( $\tan \delta$ ) of dynamic visco-elasticity of -0.2 over a wide temperature range from a low temperature to a high temperature is composed of (A) 5-80wt.% of a rubber-modified epoxy resin produced by the reaction of a bisphenol A epoxy resin with a butadiene-acrylonitrile-(meth) acrylic acid copolymer, (B) 5-80wt.% of an urethane-modified epoxy resin, (C) 0.1-40wt.% of a bisphenol A epoxy resin, (D) 5-80 wt.% of an epoxy resin composition containing rubber particles attached with inorganic fine powder on the surface and dispersed in the resin, (E) 0.1-40wt.% of a dimer acid glycidyl ester epoxy resin and (F) 0.1-30wt.% of a latent curing agent.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

平2-150484

⑬Int.Cl.

C 09 J 163/00  
B 62 D 65/00  
C 08 G 59/20

識別記号

J F M  
Z  
N J W

序内整理番号

8416-4 J  
6573-3 D  
8416-4 J

⑭公開 平成2年(1990)6月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 自動車構造用接着剤

⑯特 願 昭63-304824

⑰出 願 昭63(1988)11月30日

⑱発明者 大栗 雄弘 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内  
⑲発明者 棚原 利盛 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内  
⑳出願人 サンスター技研株式会社 大阪府高槻市明田町7番1号  
㉑代理人 弁理士 青山 葵 外1名

明細書

1.発明の名称

自動車構造用接着剤

2.特許請求の範囲

1. (a) ビスフェノール型エポキシ樹脂とブタジエン-アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸共重合体との反応により得られるゴム変性エポキシ樹脂 5~80重量%、
- (b) ウレタン変性エポキシ樹脂 5~80重量%、
- (c) ビスフェノール型エポキシ樹脂 0.1~40重量%、
- (d) 表面に無機質微粉末を付着したゴム粒子を分散せしめたエポキシ樹脂組成物 5~80重量%、
- (e) ダイマー酸グリシジルエステル型エポキシ樹脂 0.1~40重量%、および
- (f) 潜在性硬化剤 0.1~30重量%から成り、動的粘弹性における減衰率( $\tan \delta$ )が低温から高温までの広範囲で0.2以上を示すことを特徴とする自動車構造用接着剤。

3.発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は自動車構造用接着剤、更に詳しくは、自動車の車体組立ラインにおけるウエルドボンディング工法に適用しうる接着剤であつて、特に寒冷地においても車体に対して所望程度に高い制振性を付与することができる自動車構造用接着剤に関する。

従来技術と発明の解決すべき課題

自動車の車体組立ラインにおいて、車体構造の剛性向上、制振性付与のため接着剤接合とスポット溶接を併用するウエルドボンディング工法が行われております。これには通常、エポキシ樹脂系の構造用接着剤が採用されている。

ところで、所望の制振性付与を達成するには、該構造用接着剤の動的粘弹性における減衰率( $\tan \delta$ )が最低0.2以上必要であるが、現在のところ、特に寒冷地での減衰率が低くなるため、満足な制振性を期待できないのが現状であつた。

そこで、本発明者は、寒冷地から熱帯地に至る制振性付与に対処するため、低温から高温(一

般に-10～+80°Cまでの広範囲において一律に0.2以上の減衰率をもち、かつ十分な接着強度を維持した構造用接着剤の提供を目的とし、脱意検討を進めたところ、特定の五種のエポキシ樹脂を組合せ、これに潜在性硬化剤を配合すれば、所望の特性を有する一液型加熱硬化性の接着剤が得られることを見出し、本発明を完成させるに至つた。

#### 発明の構成と効果

すなわち、本発明は、(a)ビスフェノール型エポキシ樹脂とブタジエン-アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸共重合体との反応により得られるゴム変性エポキシ樹脂5～80%（重量%、以下同様）、(b)ウレタン変性エポキシ樹脂5～80%，(c)ビスフェノール型エポキシ樹脂0.1～40%，(d)表面に無機質微粉末を付着したゴム粒子を分散せしめたエポキシ樹脂組成物（以下、ゴム粒子分散エポキシ樹脂という）5～80%，(e)ダイマー酸グリシジルエステル型エポキシ樹脂0.1～40%，および(f)潜在性硬化剤0.1～

かかるゴム変性エポキシ樹脂(a)の配合量は、当該接着剤全量中（以下同様）、5～80%，好ましくは5～60%の範囲で選定する。5%未満であると、室温での $\tan \delta$ が0.2以下となり、また80%を超えると、所望のせん断強度および剝離強度を得ることができない。

本発明で用いるウレタン変性エポキシ樹脂(b)は、ポリテトラメチレンエーテルグリコールに過剰量のジイソシアネートを反応せしめ末端に遊離のイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマー（以下、末端NCOプレポリマーと称す）を得、これに1分子中に少なくとも1個の水酸基を有するエポキシ樹脂（以下、OHエポキシ樹脂と称す）を反応せしめることにより製造される。

上記ポリテトラメチレンエーテルグリコールとしては、分子量500～5000、好ましくは1000～2500のものが使用されてよい。

上記ジイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、イソホ

30%から成り、動的粘弹性における減衰率( $\tan \delta$ )が低温から高温までの広範囲で0.2以上を示すことを特徴とする自動車構造用接着剤を提供するものである。

本発明で用いるゴム変性エポキシ樹脂(a)は、ビスフェノール型エポキシ樹脂とブタジエン-アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸共重合体を5：1～1：4、好ましくは3：1～2：3の重量比で配合し、80～180°Cの温度で反応させることにより製造される。上記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、たとえばビスフェノールA、ビスフェノールF、臭素化ビスフェノールA、ビスフェノールADのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジグリシジルエーテルなどが挙げられる。上記ブタジエン-アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸共重合体としては、1分子当たり平均1.5～2.5個のカルボキシル基が主鎖骨格に対しペンドント状に結合した、分子量2000～6000の共重合体を使用する。

ロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられ、特にトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

上記ポリテトラメチレンエーテルグリコールとジイソシアネートの反応に際し、通常両者の比率を前者の水酸基に対し後者のイソシアネート基が1.2～3当量となるように設定し、窒素雰囲気下温度60～120°C、1～6時間の条件下で反応を行えばよい。また上記末端NCOプレポリマーとOHエポキシ樹脂（例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのジグリシジルエーテルなど）の反応に際し、通常両者の比率を前者のイソシアネート基に対し後者の水酸基が等量乃至それ以上（好ましくは2～5当量）となるように設定し、温度80～110°Cでイソシアネート基と水酸基の反応が完結するまで反応を続ける。反応後、未反応のポリテトラメチレンエーテルグリコールが残存する場合、接着塗装液への溶出を回避するため、これを蒸留など

の手段で除去しておくことが望まれる。

かかるウレタン変性エポキシ樹脂(b)の配合量は、5~80%、好ましくは10~70%の範囲で選定する。5%未満であると、室温以下の温度領域において  $\tan \delta$  が0.2以下となる傾向にあり、また80%を越えると、構造用接着剤として必要な高せん断強度・高剥離強度を得ることができない。

本発明で用いるビスフェノール型エポキシ樹脂(c)としては、上記ゴム変性エポキシ樹脂(a)の製造に例示したものが挙げられ、配合量は0.1~40%、好ましくは3~25%の範囲で選定する。0.1%未満であると、構造用接着剤として必要な高せん断強度・高剥離強度を得ることができず、また40%を越えると、低温度領域において  $\tan \delta$  が0.2以下となる。

本発明で用いるゴム粒子分散エポキシ樹脂(d)は、ゴムラテックス中にその固形分100部(重量部、以下同様)に対し30~300部の無機質微粉末を分散させ、乾燥し、所望により破碎、分

ヤー(株)製)などのNBRラテックスが好適に使用できる。

また、無機質微粉末としてはケイ酸またはケイ酸塩(無水ケイ酸、含水ケイ酸を含む)、タルク、炭酸カルシウム、カーボンブラックなどの水不溶性無機質微粉末が挙げられる。ことに、粒径が約1.5~0.01μ程度のものが好ましく、例えば、カーブレックス#80(ショノギ製薬(株)製含水ケイ酸)、ニップシールVN<sub>3</sub>(日本シリカ(株)製含水ケイ酸)、アエロジル#200(日本アエロジル(株)製無水ケイ酸)、ハイシール(PPG(株)製含水ケイ酸)、旭#80(旭カーボン(株)製カーボンブラック)、タルクSW(浅田製粉(株)製タルク)などが好適に使用でき、得られる粒子の性能上の観点からケイ酸またはケイ酸塩の使用がことに好ましい。

用いるエポキシ樹脂としては特に限定するものではなく、通常用いられるものいずれでもよく、前記ゴム変性エポキシ樹脂(a)の製造に例示したものが挙げられる。例えば、エピコート828(

級して表面に無機質微粉末を付着したゴム粒子(約200μ以下、好ましくは50μ以下)を得、これをエポキシ樹脂に均一混合、分散させることにより製造される。この場合、ゴム粒子の量は、エポキシ樹脂100部に対し、ゴム分1~6部となるようにするのが好ましい。

用いるゴムラテックスはアクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)ラテックス、ステレン-ブタジエンゴム(SBR)ラテックス、天然ゴム(NR)ラテックスなど、天然ゴムあるいは合成ゴムいずれのラテックスでもよく、ラテックス中のゴム一次粒子の粒径が約0.01~5μ程度のものが好ましく、特に、その性能上、NBRラテックス、ことにカルボキシル化NBRラテックスが好ましく、例えば、クロスレンNA-11(武田東品工業(株)製)、ケミガム550(グッドイヤー(株)製)、ラクスター6541G(大日本インキ化学工業(株)製)などのカルボキシル化NBRラテックス、ニポール1562および1577(日本ゼオン(株)製)、ケミガム61A(グッドイヤー(株)製)など

油化シエル(株)製)、エピクロン830(大日本インキ化学工業(株)製)、DEW431および732(ダウケミカル社製)、エポニット028(日東化成(株)製)、EPU-6(旭電化工業(株)製)などが使用できる。

かかるゴム粒子分散エポキシ樹脂(d)の配合量は、5~80%、好ましくは5~50%の範囲で選定する。5%未満であると、耐振性および物性上望ましくなく、また80%を越えると、硬化物性がもろくなる。

本発明で用いるダイマー酸グリシジルエステル型エポキシ樹脂(e)としては、ダイマー酸グリシジルエステル(たとえばエピコート871(油化シエル(株)製))、ダイマー酸グリシジルエステル変性物(たとえばエピコート872(油化シエル(株)製))等が挙げられ、配合量は0.1~40%、好ましくは5~30%の範囲で選定する。0.1%未満であると、低温度領域において  $\tan \delta$  が0.2以下となり、また40%を越えると、せん断強度および剥離強度が低下してしまう。

本発明で用いる潜在性硬化剤(f)としては、100～200℃の温度範囲で活性化するものが使用されてよく、例えばジアンジアミド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、イミダゾールもししくはその誘導体(2-ノ-ヘプタンデシルイミダゾールなど)、イソフタル酸ジヒドラジド、N,N-ジアルキル尿素誘導体、N,N-ジアルキルチオ尿素誘導体、メラミン誘導体等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用に供する。潜在性硬化剤の配合量は、0.1～30%、好ましくは5～20%の範囲で選定する。0.1%未満であると、硬化が不十分となり、すなわち硬化物の架橋密度が低く、所望の強度を得ることができず、また30%を越えると、硬化物の物性がもろくなり、これまた所望の強度が得られなくなる。

本発明に係る自動車構造用接着剤は、上記所定割合のゴム変性エポキシ樹脂(a)、ウレタン変性エポキシ樹脂(b)、ビスフェノール型エポキシ樹脂(c)、ゴム粒子分散エポキシ樹脂(d)、ダイマー酸グリシジルエステル型エポキシ樹脂(e)およ

び潜在性硬化剤(f)を配合することにより構成され、さらに必要に応じて導電性材料(たとえば金属粉、カーボンブラック、グラファイト粉、鉛化金属性など)、防錆顔料、充填剤(たとえば炭酸カルシウム、クレー、シリカ、タルクなど)、可塑剤、溶剤等を適宜配合されてよい。

このようにして構成される本発明の接着剤は、一液型加熱硬化性のもので、特に動的粘弾性における減衰率( $\tan \delta$ )が0～+80℃の温度範囲で0.2以上に設定されていることから、従来では達成しえなかつた寒冷地における車体への耐振性付与に多い貢献ができる。

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

#### 実施例1～3および比較例1,2

下記表1に示す部数の成分をニーダーで混練した後、三本ロールに2回通し、再びニーダーにて脱泡攪拌を行い、接着剤を調製する。

表1

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
ゴム変性エポキシ樹脂①	30	45	10	-	75
ウレタン変性 ②	40	20	60	40	-
ビスフェノール型 ③	10	5	10	20	-
ゴム粒子分散エポキシ樹脂④	10	15	10	40	-
ダイマー酸グリシジルエステル	10	15	10	-	25
ジアンジアミド	8	8	8	8	8
イミダゾール	5	5	5	5	5
充填剤	50	60	50	50	50
合計	163	163	163	163	163

注①) 搅拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、エポキシ当量215のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シエル(株)製、エピコート807)60部と、ブタジエン-アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸共重合体(日本ゼオン社製、ニポールDN-601)40部とを加え、120℃で6時間反応させて、酸価0.2

、エポキシ当量450のゴム変性エポキシ樹脂を得る。

②) ポリテトラメチレンエーテルグリコール(分子量1000)100部とトリレンジイソシアネート35部を窒素置換したフラスコ中にて混合し、80℃まで昇温し、3時間攪拌しながら反応して末端NCOプレポリマーを得る。次いで、このプレポリマー45部にビスフェノールAのジグリシジルエーテル(エポキシ当量215、水酸基当量900)250部を加え、95℃で7時間反応させたエポキシ当量200のウレタン変性エポキシ樹脂。

③) 油化シエル(株)、エピコート807。

④) 水392部および平均粒径0.016μの含水ケイ酸168部をポールミル中で12時間混合し、含水ケイ酸の分散液を得る。この分散液をスターラで攪拌し、これに、平均一次粒子径0.2μ、固形分40%のカルボキシル化NBRラテックス(大日本インキ化学工業株式会社製、ラクスター6541G)240部を加え、1

0分間攪拌を続ける。この混合物を、噴霧乾燥機を用い、入口温度200℃、出口温度100℃、ディスク回転数24,000 r.p.m.の条件下で乾燥し、80メッシュの網に通し、ゴム粒子の表面にケイ酸微粉末の付着した粒径177μ以下の粒子を得る(粒子中の平均ゴム分36.4% )。

次にエピコート828(シエル化学(株)製)100部に、上記で得たゴム粒子11部および無水ケイ酸5部を加え、三本ロールを用いて均一に混合して、ゴム粒子分散エポキシ樹脂を得る。

#### 接着剤の性能試験

実施例1～3および比較例1,2の接着剤について、それぞれ次の性能試験を行い、結果を下記表2に示す。

#### (1) 剪断接着力試験

JIS G 3141の鋼板(1.6×25×150mm)の表面をトルエンで脱脂し、その表面に接着剤を塗布した後、同様な表面を脱脂した鋼板を

重ねて押圧し(接着面積3.125cm<sup>2</sup>)、150℃で30分間加熱硬化させて試料とする。オートグラフ(島津製作所製、DCS-5000)を用い、5mm/分の引張速度で試料の剪断強度を測定する。

#### (2) 剥離接着力試験

JIS G 3141の鋼板(0.8×25×150mm)を用い、前記(1)と同様に試料を調製し(接着面積25cm<sup>2</sup>)、オートグラフを用い、200mm/分の引張速度で試料の90°剥離強度を測定する。

#### (3)動的粘弾性における減衰率(tan δ)の測定

レスカ(株)製、RD-1100AD型粘弾性測定装置を用いて、-100℃から200℃の温度領域においてtan δを測定する。

表2

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
剪断強度 (kg·f/cm)	240	250	230	260	170
剥離強度 (kg·f/25mm)	13	12	13	15	6
$\tan \delta$	0℃ 0.20	0.20	0.20	0.06	0.40
	20℃ 0.25	0.31	0.30	0.07	0.83
	100℃ 0.46	0.30	0.33	0.52	0.32

表2の結果から、実施例1～3の本発明接着剤では、接着強度および減衰率の両方が満足するのに対し、比較例1では接着強度は高くても減衰率が劣り、また比較例2は接着強度の低いことが認められる。

特許出願人 サンスター技研株式会社  
代理人弁理士青山謹外1名